

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3911643 A1

⑳ Aktenzeichen: P 39 11 643.3
㉑ Anmeldetag: 10. 4. 89
㉒ Offenlegungstag: 2. 11. 89

⑤ Int. Cl. 4:
C09B 57/00

C 09 B 57/08
C 08 K 5/34
// C09D 17/00, 11/02,
D06N 3/00, C08J 3/20
(C08K 5/34,
C08L 23:04, 25:04)
(D01F 1/04,
C08L 27:06)
(D01F 1/06,
C08L 21:00)B41M 1/0
0

DE 3911643 A1

③0 Innere Priorität: ㉔ ㉓ ㉒
20.04.88 DE 38 13 243.5

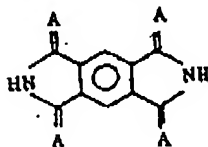
㉑ Anmelder:
Sandoz-Patent-GmbH, 7850 Lörrach, DE

㉒ Erfinder:

Bitterli, Peter, Dr., Reinach, CH; Lal Kaul, Bansil, Dr.,
Biel-Benken, CH

⑤4 Heterocyclische Farbstoffe

Die Farbstoffe der Formel



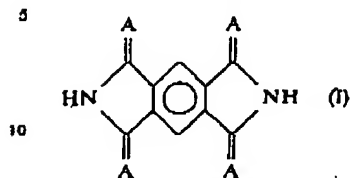
worin alle A die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen
besitzen, eignen sich hervorragend zum Färben von Kunst-
stoffmassen.

DE 3911643 A1

OS 39 11 643

Beschreibung

Es wurde gefunden, daß sich die Farbstoffe der allgemeinen Formel I

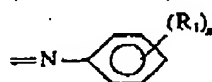


worin A) unabhängig voneinander

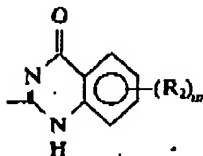
- 15
- a) 0-, 1- oder 2-mal Sauerstoff oder =NH und/oder
 - b) eine gegebenenfalls Substituenten, mit Ausnahme wasserlöslich machender Substituenten tragende, über eine =N-Brücke gebundene Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroaromaten-Gruppe bedeuten, sich ausgezeichnet zum Färben von Kunststoffmassen eignen.

20 Bevorzugt sind die Farbstoffe der Formel I worin alle A unabhängig voneinander

- 25
- a) 0-, 1- oder 2-mal Sauerstoff oder =NH und/oder
 - c) eine Gruppe der Formel



35 R₁ Halogen, Alkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Arylaminocarbonyl, Arylcarbonylamino, Aryloxy-carbonyl oder ein R₁ eine Gruppe der Formel



45 R₂ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Cyan oder Nitro und m und n unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 bedeuten und/oder

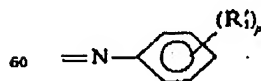
d) einen über eine =N-Brücke gebundenen heterocyclischen Rest aromatischen Charakter bedeuten.

50 Alle erwähnten Alkylgruppen (auch die Alkoxy- und Alkylaminogruppen) enthalten vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatome. Unter Aryl ist vorzugsweise Phenyl zu verstehen, das bis zu drei der üblicherweise bei Pigmenten vorkommenden Substituenten tragen kann, insbesondere solchen aus der Gruppe Halogen, Alkyl, Alkoxy, Nitro und Cyan.

Halogen bedeutet vorzugsweise Chlor oder Brom. Unter heterocyclischen Resten aromatischen Charakters (= Heteroaromaten) sind z. B. Thienyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Benzthiazolyl oder Benzimidazolyl zu verstehen, wobei auch diese die unter Phenyl genannten Substituenten tragen können. Unter wasserlöslich machenden Substituenten, von denen die erfindungsgemäßen Pigmentfarbstoffe frei sind, sollen vor allem Sulfonsäuregruppen verstanden werden.

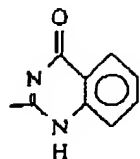
Insbesondere bevorzugt sind die Farbstoffe der Formel I, worin alle A)

e) eine Gruppe der Formel



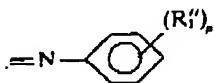
65 alle R₁', unabhängig voneinander Chlor, Brom, C₁-4-Alkylaminocarbonyl, C₁-4-Alkylcarbonylamino, Carboxyl, C₁-4-Alkoxy-carbonyl, Phenylaminocarbonyl, Benzoylamino, Phenoxy-carbonyl oder ein R₁' eine Gruppe der Formel

OS 39 11 643

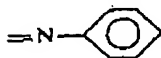


und p 2 oder 3 bedeuten.

Wegen ihrer Pigmenteigenschaften sind die Farbstoffe der Formel I, worin alle A) eine Gruppe der Formel

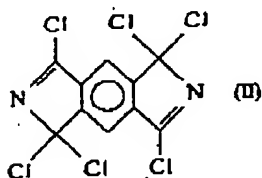


alle R₁'' unabhängig voneinander Chlor oder Brom oder ein R₁ Benzoylamino und die anderen Chlor oder Brom und p 2 oder 3, vorzugsweise 3 bedeuten, besonders bevorzugt. Unter diesen Farbstoffen sollen wieder die beiden Farbstoffe der Formel I, worin alle A) eine Gruppe der Formel



worin der Benzolkern in 2- und 5- oder 3- und 4-Stellung durch Chlor oder Brom, in 2-, 4- und 5-Stellung durch Chlor, in Stellung 2 und 5 durch Chlor und in 4-Stellung durch Brom substituiert ist oder in 2-Stellung durch Brom und in 4- und 5-Stellung durch Chlor substituiert ist, insbesondere hervorgehoben werden.

Verfahren zur Herstellung der neuen Farbstoffe ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mol einer Verbindung der Formel II



mit 1 oder 2 Mol H₂O oder NH₃ und/oder 2, 3 oder 4 Mol, gegebenenfalls Substituenten, mit Ausnahme wasserlöslich machender Substituenten tragendem Anilin, Naphthylamin oder Heteroarylamin kondensiert.

Die Verbindung der Formel II ist bekannt, z. B. aus Angew. Chemie 99, (10), 1068-70, (1987).

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der Formel I eignen sich ausgezeichnet zum Färben von Kunststoffmassen, worunter lösungsmittelhaltige und lösungsmittelfreie Massen aus Kunststoffen oder Kunstharzen verstanden werden (in Anstrichfarben auf öliger oder wäßriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art, zum Spinnfärben von Viskose oder Celluloseacetat, zum Pigmentieren von Polyäthylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Kautschuk und Kunstleder). Sie können auch in Druckfarben für das graphische Gewerbe, für die Papiermassefärbung, für die Beschichtung von Textilien oder für den Pigmentdruck Verwendung finden.

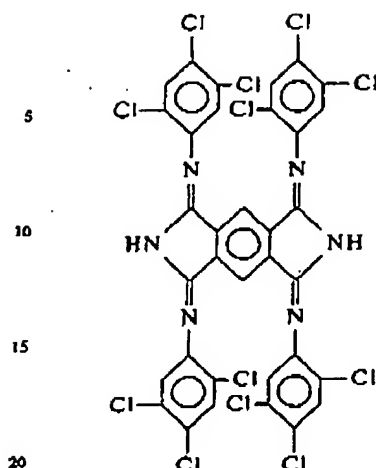
Die in den Ansprüchen 4 und 5 angegebenen Verbindungen sind in organischen Medien weitgehend unlöslich, besitzen also Pigmentcharakter. Die übrigen Verbindungen eignen sich z. B. ausgezeichnet zum Massefärben von Polyesterschmelzen, in denen sie leicht eine homogene Lösung bilden.

Insbesondere die Pigmentfärbungen zeichnen sich durch ihre hervorragende Hitze-, Licht und Wetterechtheit, Chemikalienbeständigkeit, ihre Migrier-, Ausblüh-, Überlackier- und Lösungsmittellechtheit, ihre Farbstärke und die sehr guten applikatorischen Eigenschaften, z. B. Flockulationsechtheit, Kristallisierechtheit und Dispergierchtheit aus.

Beispiel 1

a) 18,15 g der Verbindung der Formel II (oben) werden in 100 ml ortho-Dichlorbenzol verteilt, unter Rühren auf 120°C erhitzt, auf 1000°C gekühlt, mit 40,0 g 2,4,5-Trichlor-anilin in 150 ml ortho-Dichlorbenzol versetzt, auf 110°C erhitzt und bei dieser Temperatur 12 Stunden gerührt. Das erhaltene Pigment der Formel

OS 39 11 643



wird heiß filtriert, mit ortho-Dichlorbenzol, Methylalkohol und schließlich mit Wasser gewaschen und bei 100°C getrocknet. Das Pigment fällt gleich in genügend farbstarker Form an und kann ohne weitere Konditionierung zum Färben von Kunststoffen und Lacken eingesetzt werden. In Lacken erhält man mit 1 : 10 TiO₂-Verschnitt eine rotstichig-gelbe Färbung mit hervorragenden Echtheiten. Eine solche Färbung besitzt (Farbmetrik) folgende Werte: H* = 60,27, C* = 52,12, L* = 77,69.

b) Das Pigment läßt sich aus der zehnfachen Menge Dimethylformamid umkristallisieren und geht dabei in eine andere Kristallmodifikation über, die sich im Röntgen-Diagramm markant von der ursprünglichen Form unterscheidet. Auch dieses Pigment kann direkt zum Färben von Kunststoffen und Lacken eingesetzt werden. Man erhält dabei wesentlich gelbstichigere Färbungen, mit ebenso guten Echtheiten. Die Farbmetrik-Werte (1 : 10 TiO₂-Verschnitt) sind H* = 70,82, C* = 63,66, L* = 82,06.

Anwendungsbeispiel

4 Gramm des aus DMF umkristallisierten Pigments gemäß Beispiel 1 und 40 Gramm Tirandioxid-Pigment werden mit 96 Gramm einer Mischung aus 50 Gramm einer 60-prozentigen Lösung von Kokos-Aldehyd-Melaminharz mit 32% Fettgehalt in Xylol, 30 Gramm einer 50%-igen Melaminharzlösung in Butanol, 10 Gramm Xylol und 10 Gramm Aethylenglykolmonoäthyläther

24 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen. Die dabei erhaltene Dispersion wird auf Aluminiumblech gespritzt, 30 Minuten an der Luft trocknen gelassen und dann 30 Minuten bei 120°C eingebrannt. Man erhält so einen brillant gelben Film mit sehr guter Licht- und Wetterechtheit.

In der folgenden Tabelle sind weitere, in Analogie zur Vorschrift des Beispiels 1 hergestellte Farbstoffe (Pigmente mit H*, C* und L*-Werten) und zwei lösliche Farbstoffe der Formel 1 angegeben.

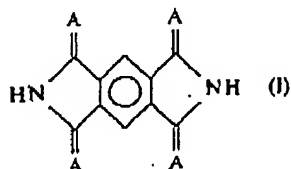
Tabelle

Bsp. Nr.	A	Nuance der Ausfärbung	Farbwerte in Lack 1 : 10 TiO ₂ -Verschnitt		
			H*	C*	L*
2	2,5-Dichlor-4-benzoylamino phenylimino	orange	43,73	50,90	67,45
3	2,5-Dichlorphenylimino	gelb	76,60	50,59	86,19
4	3,4-Dibromphenylimino	braungelb	74,34	42,97	70,10
5	2,5-Dibromphenylimino	gelb	80,40	56,22	85,60
6	2,5-Dichlor-4-bromphenylimino	rotstichig gelb	59,31	52,39	76,60
7	2-Brom-4,5-dichlorphenylimino	rotstichig gelb	63,94	58,22	79,05
8	2,4-Dibromphenylimino	gelb	70,83	58,11	81,46
9	2,4-Dichlorphenylimino	gelb	—	—	—
10	2,5-Dichlor-4-acetylaminophenylimino	braungelb	—	—	—

Patentansprüche

OS 39 11 643

1. Die Farbstoffe der allgemeinen Formel I

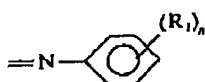


worin alle A unabhängig voneinander

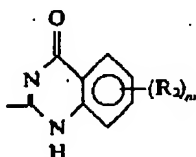
a) 0-, 1- oder 2-mal Sauerstoff oder =NH und/oder

b) eine gegebenenfalls Substituenten, mit Ausnahme wasserlöslich machender Substituenten tragende, über eine =N-Brücke gebundene Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroaromaten-Gruppe bedeuten.

2. Farbstoffe der Formel I, gemäß Anspruch 1, worin alle A eine Gruppe der Formel



R₁ Halogen, Alkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Arylaminocarbonyl, Arylcarbonylamino, Aryloxy carbonyl oder ein R₁ eine Gruppe der Formel

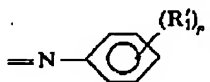


R₂ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Cyan oder Nitro und m und n unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 bedeuten und/oder

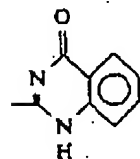
d) einen über eine =N-Brücke gebundenen heterocyclischen Rest aromatischen Charakters bedeuten.

3. Die Farbstoffe der Formel I, gemäß Anspruch 1 oder 2, worin alle A

e) eine Gruppe der Formel

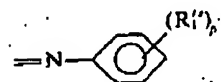


worin alle R₁' unabhängig voneinander Chlor, Brom, C₁-4-Alkylaminocarbonyl, C₁-4-Alkylcarbonylamino, Carboxyl, C₁-4-Alkoxycarbonyl, Phenylaminocarbonyl, Benzoylamino, Phenoxy carbonyl oder ein R₁' eine Gruppe der Formel



und p 2 oder 3 bedeuten:

4. Die Pigmentfarbstoffe der Formel I, gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, worin alle A eine Gruppe der Formel

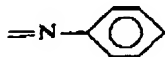


alle R₁'' unabhängig voneinander Chlor oder Brom oder ein R₁ Benzoylamino und die anderen Chlor oder Brom und

OS 39 11 643

p2 oder 3, vorzugsweise 3 bedeuten.

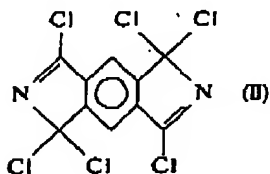
5. Die Pigmentfarbstoffe der Formel I, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, worin alle A) eine Gruppe der Formel



bedeuten,

10 worin der Benzolkern in 2- und 5-, oder 3- und 4-Stellung durch Chlor oder Brom, in 2-, 4- und 5-Stellung durch Chlor, in Stellung 2 und 5 durch Chlor und in 4-Stellung durch Brom, oder in 2-Stellung durch Brom und in 4- und 5-Stellung durch Chlor substituiert ist.

6. Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der Formel I, gemäß Anspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mol einer Verbindung der Formel II,



25 mit 1 oder 2 Mol H₂O oder NH₃ und/oder 2, 3 oder 4 Mol, gegebenenfalls Substituenten, mit Ausnahme wasserlöslich machender Substituenten tragendem Anilin, Naphthylamin oder Heteroarylamin, kondensiert.

7. Die Verwendung der Farbstoffe der Formel I, gemäß Anspruch 1, zum Färben von Kunststoffmassen.